

## **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

### **Handbuch der Soda-Industrie und ihrer Nebenzweige**

Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation

**Lunge, Georg**

**Braunschweig, 1903**

Nachträge

## N a c h t r ä g e.

Zu S. 12. Gewinnung des Schwefels in Sicilien. Nach einer Mittheilung des Berginspectors Travaglia in dem Engineering and Mining Journal vom 4. Juni 1892 (S. 592) wird in Sicilien nicht ganz so roh gearbeitet, wie man gewöhnlich annimmt; im Jahre 1890 waren 30 Dampfmaschinen in Thätigkeit und wurden 20 Proc. des Erzes durch Dampfmaschinen gefördert. Der Sinapoliöfen ist aufgegeben worden. Nach amtlichen Ausweisen wurden im Jahre 1890 fabricirt: Mit Calcaroni 263 424 Tons (13,472 Proc. Ausbeute aus den Erzen), mit dem Gille'schen oder ähnlichen communicirenden Zellenöfen 38 783 Tons (13,673 Proc. Ausbeute), durch das Dampfverfahren 18 868 Tons (15,363 Proc. Ausbeute), durch Destillation 213 Tons (23,406 Proc. Ausbeute), durch natürliche Grubenseuer 3790 Tons (23,406 Proc. Ausbeute), gebiegener reiner Schwefel 2,95 Tons, im Ganzen 328 024 Tons. Das Destillationsverfahren ist 1891 ganz eingestellt worden. Die Gestehungskosten betragen im Jahre 1890 auf die metrische Ton (1000 kg) im Durchschnitt:

Arbeitslohn . . . . .	30,922 Lire
Aufsicht . . . . .	1,162 „
Vorräthe . . . . .	1,080 „
Brennstoff. . . . .	1,841 „
Vorbereitende Arbeiten . . . . .	1,393 „
Maschinerie zum Abteufen . . . . .	0,445 „
Zinsen für schwebende Schulden . . . . .	1,534 „
Steuern und andere Kosten . . . . .	3,093 „
Fracht von der Grube zur See . . . . .	15,108 „
Insgesammt . . . . .	56,578 Lire

Durchschnittlicher Verkaufspreis, ausschließlich der Zollgebühren, 77 619 Lire, mithin ein Gewinn von 21 041 Lire, wovon den Grubeneigenthümern 11 151, den Pächtern 9890 Lire zufielen.

Zu S. 13. Statistik des Schwefels. Im Jahre 1891 führte Frankreich

	ein	aus
Rohschwefel . . . . .	84 664 Tons	1597 Tons
Stangenschwefel . . . . .	2219 „	3312 „
Schwefelblumen . . . . .	340 „	7034 „

Deutschland führte ein im Jahre 1890 17 593 Tons, im Jahre 1891 17 172 Tons. Großbritannien führte 1890: 28 432 Tons, 1891: 21 424 Tons ein, und 1890: 4708 Tons, 1891: 4622 Tons Schwefel aus. [Hierbei macht sich die Wirkung der Regeneration von Schwefel aus Sodarückstand nach Chance geltend.]

Zu S. 19. Röstten von Erzen unter Bildung von Schwefel. Ch. W. Stickney (Amerikan. Pat. Nr. 475824 vom 5. Mai 1892) will aus einem Theile des Erzes durch Wasserdampf bei Rothgluth Schwefelwasserstoff, aus einem anderen durch gewöhnliche Luströstung schweflige Säure entwickeln. Beide Gase sollen gemischt und dann mit einer Lösung von Aluminiumsulfat in Berührung gebracht werden, wodurch der Schwefel in leicht absehbare Form gewonnen wird (jedenfalls aber ganz unvollständig, da namentlich die  $H_2S$ -Bildung nur theilweise eintreten wird).

Zu S. 27. Förderung von Schwefelkies in Deutschland (Fortsetzung der bis 1886 gehenden Tabelle, nach Hajenclever, Chem. Ind. 1892, S. 71).

Schwefelkiesproduction in Tons zu 1000 kg:

Jahr	Siegen	Insgesamt in Preußen	Insgesamt in Deutschland
1887 . . . . .	82553	99554	101136
1888 . . . . .	84783	99305	109516
1889 . . . . .	95773	107955	117366
1890 . . . . .	102405	111292	124358

Die Einfuhr von Schwefelkies<sup>1)</sup> nach Deutschland betrug in Tons:

1880 . . . . .	78399	1886 . . . . .	141864
1881 . . . . .	82967	1887 . . . . .	166424
1882 . . . . .	108709	1888 . . . . .	179197
1883 . . . . .	103611	1889 . . . . .	216164
1884 . . . . .	123447	1890 . . . . .	209477
1885 . . . . .	130502	1891 . . . . .	238644

Zu S. 30. Großbritannien führte 1890: 656891 Tons, 1891: 616227 Tons Schwefelkies ein; die Ausfuhr ist beinahe Null.

Zu S. 33. Statistik von Schwefelkies für Frankreich. In dem Rapport du Jury 1891, p. 47 finden wir folgende Zahlen betreffend Gewinnung, Einfuhr und Ausfuhr von Pyrit für Frankreich:

Jahr	Gesamt- Erzeugung in Frankreich	Davon aus den Gruben von Sain-Bel	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch in Frankreich
	Tons	Tons	Tons	Tons	Tons
1878 . . . . .	131 000	94 000	15 800	16 000	130 800
1879 . . . . .	120 000	81 000	26 000	10 500	135 500
1880 . . . . .	132 000	92 800	25 000	15 000	142 000
1881 . . . . .	160 000	118 000	23 300	17 000	166 300
1882 . . . . .	180 000	143 000	17 000	26 000	171 000

<sup>1)</sup> Einschließlich jedoch von natürlichem Alaunstein und Alaunschiefer.

Jahr	Gesamt- Erzeugung in Frankreich	Davon aus den Gruben von Saint-Vel	Einfuhr	Ausfuhr	Verbrauch in Frankreich
	Tons	Tons	Tons	Tons	Tons
1883 . . . . .	165 000	132 000	20 600	22 000	163 600
1884 . . . . .	165 000	132 100	22 400	18 500	168 900
1885 . . . . .	168 000	130 300	18 300	24 000	162 300
1886 . . . . .	185 000	159 600	21 100	25 000	180 600
1887 . . . . .	209 000	185 100	21 300	19 600	213 700
1888 . . . . .		178 000			
1889 . . . . .					
1890 . . . . .			39 552	15 907	
1891 . . . . .			45 457	12 120	

Zu S. 35. Norwegischer Schwefelkies. Nach gefälliger Auskunft von Herrn Möller in Stavanger findet sich in Norwegen reicher (47= bis 48 proc.) Kies hauptsächlich an folgenden Orten: Sulitjelma (via Bodoe), Bosmo Svovlfisgruber (per Drontheim), Det Bergenske Grubefelskab (Stordoen per Levit), Koraas Kobbervark (Drontheim). Das im Texte erwähnte Erz von Vigstnaes ist so gut wie erschöpft.

Zu S. 50. Analyse von Schwefelkies. Beachtenswerth ist das Verfahren von Treadwell (Ver. der deutsch. chem. Ges. 1892, S. 2377), wonach man den Sulfid Schwefel durch Zinn und concentrirte Salzsäure in Schwefelwasserstoff überführt, das Gas in ammoniakalisches Wasserstoffperoxyd leitet und die gebildete Schwefelsäure gewichtsanalytisch (oder auch acidimetrisch) bestimmt, oder aber das Gas in Jodlösung leitet und mit Thioisulfat zurücktitrirt. Entgegen der dort gemachten Bemerkung, daß dieses Verfahren sich auch sehr gut zur Bestimmung von Sulfid Schwefel in Pyritabbränden eignet, muß darauf hingewiesen werden, daß dies in der Praxis nicht angeht, weil man gerade in den Pyritabbränden den gesammten, also auch den Sulfatschwefel, bestimmen muß.

Zu S. 51. Analyse von Schwefelkies-Abbränden. Nach neueren, in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen (Zeitschr. f. angew. Chemie 1892, S. 447) ist die Watson'sche Methode folgendermaßen abzuändern. Man mischt 3,200 g der fein gepulverten Abbrände innigst mit 2,000 g Natriumbicarbonat von bekanntem Titer, bringt das Gemenge in einen Rückeltiegel von 20 bis 30 ccm Inhalt, erhitzt 10 bis 15 Minuten lang mit einer kleinen, den Tiegelboden eben berührenden Flamme, alsdann 15 Minuten lang mit starker Flamme, bis die Masse gut glüht, aber durchaus noch nicht zum Schmelzen kommt. Hierzu eignen sich u. A. sehr gut die Declu'schen Brenner, bei denen man eine 15 bis 20 cm hohe Flamme anwendet und den Luftzutritt so regelt, daß die Flamme ruhig brennt, aber noch keinen rauchenden grünen Kern zeigt. Der Tiegel muß unbedingt stets bedeckt gehalten werden; Umrühren muß man unterlassen. Die Masse muß zuletzt bis oben deutlich rothglühend und nach dem Er-

falten schwarz und porös, nicht braun oder geschmolzen sein. Man kocht in einer Porcellanschale (nicht in einem Becherglase) mit Wasser aus, setzt ungefähr das gleiche Volum einer vollkommen neutralen (eventuell mit Salzsäure und Methyloorange genau neutralisirten), concentrirten Kochsalzlösung zu, filtrirt durch ein mit eben solcher Lösung angefeuchtetes Filter, setzt das Auskochen in gleicher Weise mehrmals fort, wäscht das Filter mit verdünnter Kochsalzlösung aus und titrirt die vereinigten Filtrate nach dem Erkalten mit  $\frac{1}{5}$  Normalsäure und (möglichst wenig) Methyloorange. Ohne Anwendung der Kochsalzlösung geht zu leicht etwas Eisenoxyd durch das Filter, was das Filtriren ungenau macht; auch so ist es besser, zur Vergleichung für genaue Erkennung des Umschlages eine richtig gefärbte Lösung daneben aufzustellen. Der Unterschied zwischen der ursprünglich für 2,000 g Bicarbonat und der beim Rücktitriren verwendeten Menge von Salzsäure entspricht dem Schwefelgehalte, und zwar 0,016 g S oder (bei 3,200 g Abbränden) 0,5 Proc. S für je 1 cem Normalsalzsäure und 0,0080 g oder 0,1 Proc. S für je 1 cem  $\frac{1}{5}$  Normalsäure. Die Ergebnisse sind bei genauer Befolgung obiger Vorschrift bis auf ca. 0,1 Proc. übereinstimmend und ganz richtig. Man kann die Methode (allerdings leicht auf Kosten der Genauigkeit) noch abkürzen, wenn man statt des Filtrirens und Auswäschens des Eisenoxyds die Flüssigkeit auf ein bestimmtes Volum bringt und einen aliquoten Theil der klaren Lösung titrirt.

Zu S. 52. Bestimmung von Zink im Schwefelkies und dessen Abbränden. Dr. Th. Mayer in Biebrich macht mich brieflich darauf aufmerksam, daß eine ausgezeichnete Methode zur Bestimmung des Zinks auf dessen Ausfällung als Zinkammoniumphosphat in neutraler Lösung beruht. Diese von ihm mit Löse kann ausgearbeitete Methode ist in der Chem. Ztg. 1886, S. 729 (Fischer's Jahresber. 1886, S. 216) veröffentlicht worden und wird in einer ganzen Reihe von Fabriken mit allem Erfolge angewendet. Ferner möchte ich auf die mir von Haßreidter und Probst mitgetheilten Zinkbestimmungsmethoden hinweisen, die in der zweiten Auflage des „Taschenbuches für Sodafabrikation u. s. w.“ 1892, S. 115 und 117 beschrieben sind.

Zu S. 55. Hüttenrauch. Nach den neuesten Berechnungen des Oberinspectors der englischen Sodafabriken, Fletcher (28<sup>th</sup> Annual Report on Alkali etc. Works 1892, p. 19), entweicht in St. Helens folgende Menge von Säuregasen in die Luft, sämmtlich (auch die Salzsäure) auf ihr Aequivalent an Schwefel berechnet:

	Tons Schwefel im Jahre
Aus Kupfer- und Bleihütten . . . . .	11 480
„ Glashütten . . . . .	7 500
„ Polierpulverfabriken . . . . .	333
„ Steinkohle ( $1\frac{1}{2}$ Proc. von 1040 000 Tons) . . . . .	— 15 600
„ dem Chance-Claus-Verfahren . . . . .	— 620
„ Schwefelsäurefabriken . . . . .	173
„ Sulfat- und Sodafabriken . . . . .	402
	36 108

Berechnet auf  $\text{SO}_3$ , bedeutet dies 72216, oder auf Schwefelsäure 110580 Tons, wovon nur  $1\frac{1}{2}$  Proc. auf die chemische Fabrikation kommt. Da diese Säuren auf einem Gebiete von nur drei englischen Quadratmeilen entwickelt werden, so kommt auf die Quadratmeile in St. Helens 12036 Tons Schwefel, in London dagegen im Sommer nur 11 Tons, im Winter 44 Tons Schwefel pro Quadratmeile.

Zu S. 61. Verwendung des Schwefelwasserstoffs zur Schwefelsäurefabrikation. Die Verbrennung des bei der Fabrikation von schwefelsaurem Ammoniak aus Gaswasser entstehenden Schwefelwasserstoffs und die Verwerthung der schwefligen Säure in Schwefelsäurekammern ist nicht mehr, wie im Texte gesagt ist und was vor Kurzem noch der Wirklichkeit entsprach, die Ausnahme, sondern wird nunmehr in einer ganzen Zahl von englischen Fabriken ausgeübt (vergl. z. B. 28<sup>th</sup> Annual Report on Alkali etc. Works, p. 66). Wenn das Gas in richtiger Weise in den Brenner eingeführt wird (vergl. hierüber S. 284), so ist der Salpeterverbrauch ein mäßiger. Man kann sogar hierdurch die sonst vom Gaschwefel allein nicht heiß genug herkommenden Gase auf höhere Temperatur bringen. Die bei Ammoniakfabriken stets in größerer Menge mit dem Schwefelwasserstoff vorkommende Kohensäure scheint denn doch wesentlich nur durch Inanspruchnahme eines gewissen Kammer-raumes schädlich zu wirken (vergl. S. 450).

Zu S. 67. Statistik des Chilisalpeters. Im Jahre 1891 wurden in Frankreich eingeführt 168589 Tons, ausgeführt 6454 Tons. In Deutschland wurden 1891 eingeführt 395653 Tons, ausgeführt 9895 Tons (daneben an Kalisalpeter eingeführt 413 Tons, ausgeführt 9663 Tons).

Ueber die Natronsalpeterlager von Schorkala im transkaspischen Gebiete findet sich in Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 279 eine Mittheilung mit Analysen und Berechnungen, wonach es kaum rentabel erscheint, dort Salpeter zu gewinnen und auf den europäischen Markt zu bringen.

Zu S. 74. Zersetzung des Natriumnitrats durch Schwefelsäure. Nach Volney (Journ. Amer. Chem. Soc. 1819, 13, 246) kommt das bei der Darstellung von Salpetersäure häufig beobachtete, auch durch Vergrößerung der Retorten und mäßige Hitze nicht zu unterdrückende Schäumen daher, daß anfangs nur ein Theil des Salpeters zersetzt wird und dabei nur die stärkste Säure, vom Siedepunkte  $81,5^\circ$ , übergeht. Zwischen  $77$  und  $90^\circ$  destillirt etwa 50 Proc., zwischen  $90$  und  $109^\circ$  etwa 33 Proc., beides im concentrirten Zustande. Erst dann kommt eine schwächere Säure, wesentlich das bei  $121^\circ$  siedende zweite Hydrat,  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , vom specif. Gew. 1,41. Hierbei werden die anfangs noch unzeretzten Antheile des Salpeters plötzlich zersetzt, was eben das Schäumen verursacht.

Zu S. 74. Rauchende Salpetersäure. Colin (Franz. Pat. Nr. 211045) will rauchende Salpetersäure von  $48^\circ$  B. durch Destillation von  $40^\circ$  Säure mit  $66^\circ$  Schwefelsäure fabriciren (wie man dies im Kleinen bekanntlich sehr häufig thut, was aber im Großen zu theuer kommen wird). Die Vor-

schrift, die Destillation in emaillirten Gußeisenretorten auszuführen und zur Trennung des ersten, starken Destillates von dem schwächeren, schwefelsäurehaltigen Nachlauf einen gläsernen Dreiweghahn anzuwenden, sieht sehr wenig praktisch aus.

Zu S. 74. Concentration von Salpetersäure. Crouard (Deutsch. Pat. Nr. 62714) versetzt verdünnte Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure oder mit einer Lösung von Chlorcalcium oder Chlormagnesium (?) und führt das Gemenge im Rückflusse durch ein erhitztes Kochgefäß, wobei die Salpetersäure fortgeht. Dieses Verfahren soll auch auf Mischsäuren (Nitric Säuren) anwendbar sein.

Zu S. 82. Salpetersäurefabrikation nach Guttman's System. Hart (Zeitschr. f. angew. Ch. 1892, S. 150) macht einige Angaben über eine Anlage dieses Systemes in Amerika und damit erzielte Ergebnisse. Hierzu macht Guttman (ebend. S. 203) einige Bemerkungen. Nach verschiedenen während des Druckes mir zugekommenen Nachrichten scheint sich das Guttman'sche System sehr gut zu bewähren. Ein neues deutsches Patent ist von Guttman u. Rohmann genommen worden (Nr. 63799).

Zu S. 130. Wirkung der Schwefelsäure auf Blei. Die im Texte erwähnten, unter meiner Leitung ausgeführten Untersuchungen von Ernst Schmid sind seitdem beendigt und in dessen Inauguraldissertation (Basel, bei Werner-Niem, 1872, 187 Octavseiten) veröffentlicht worden; auszüglich auch in der Zeitschr. f. angew. Ch. 1892, S. 642. Eine ganz kurze Zusammenstellung der von uns gezogenen Schlüsse folgt hiermit.

1. In der Wärme ist in allen Fällen das reinste Blei widerstandsfähiger gegen reine und nitrose Schwefelsäure, mit oder ohne Luftzutritt, als „Antimonblei“ mit 18 Proc. Sb, „Hartblei“ mit 1,8 Proc. Sb oder auch nur 0,2 Proc. Sb enthaltendes Weichblei.

In der Kälte verhält sich Blei mit 0,2 Proc. Sb unbedeutend besser, als das reinste Blei; Hartblei mit 1,8 Proc. Sb erheblich schlechter, noch schlechter als die Legirung mit 18 Proc. Sb.

2. Nitrose Säure, wenn concentrirt, greift in allen Fällen stärker an, als reine Säure. Bei etwas verdünnten Säuren (specif. Gew. 1,72 bis 1,76) greift die Nitrose Weichblei und Hartblei weniger als reine Säure an, augenscheinlich, weil sich sofort eine schützende Decke von Bleisulfat bildet. Bei größerer Verdünnung tritt stärkerer Angriff ein (s. u.).

3. In allen Fällen wirkt Nitrose bei Luftzutritt stärker als bei Luftabschluss ein.

4. Von zwei Sorten „Weichblei“ ist das reinere auch das bessere; namentlich scheint auch ein sehr geringer Wismuthgehalt (0,044 Proc.) schon schädlich zu sein.

5. Es ist durchaus unzulässig, die Angreifbarkeit eines Bleies durch Schwefelsäure aus der Menge des entwickelten Gases (Wasserstoff) ableiten zu wollen. Weichblei entwickelt sehr viel, Hartblei, bei viel größerem Gewichtsver-

luste, äußerst wenig Wasserstoff ( $\frac{1}{200}$  der theoretischen Menge), vermuthlich in Folge von galvanischen Wirkungen. Gerade aus diesem Grunde soll man aber zum Transporte von concentrirter Schwefelsäure in dicht verschlossenen oder verlötheten Bleigesäßen nicht Weichblei, sondern nur Hartblei wählen, weil sonst ein Aufstreifen oder Sprengen der Gefäße durch den Wasserstoff eintreten kann.

6. a) Blei mit bis 0,2 Proc. Kupfergehalt (stärker kupferhaltige Legirungen, z. B. mit 1 Proc. Cu, lassen sich nicht mehr homogen auswalzen) wird in concentrirter, reiner Schwefelsäure in der Kälte mehr als reines Blei angegriffen; bei Nitrose ist kein großer Unterschied.

Bei 100° wirken alle Arten von Säuren auf reines und kupferhaltiges Blei so gut wie gleich ein, concentrirte reine Säure etwas schwächer als concentrirte Nitrose, aber mehr als Nitrose von 1,720 (ähnlich wie bei antimonhaltigem Blei, vergl. Nr. 2).

Bei 200° greift concentrirte Säure das Weichblei und das 0,02 Proc. Cu haltende gleich stark, dasjenige mit stärkerem Kupfergehalte merklich, jedoch nicht sehr wesentlich, schwächer an. Nitrose wirkt auf kupferhaltiges Blei eher stärker.

b) Oberhalb 200° (225 bis 255°) wird ein mit 1 Proc. Antimon legirtes Blei von reiner Schwefelsäure weitaus (bei 225°: 26 $\frac{1}{2}$  mal) stärker als reines Blei angegriffen; dagegen ist ein mit 0,2 Proc. Kupfer legirtes Blei bei 235° 17 mal, bei 255° 26 $\frac{1}{2}$  mal widerstandsfähiger als Zuingferablei.

7. a) Reines Weichblei zeigt bis 220° mit concentrirter Schwefelsäure keine sichtbare Gasentwicklung. Von hier ab treten immer mehr Gasblasen auf und bei 260° löst sich das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen, Geruch nach SO<sub>2</sub> und Abscheidung von Schwefel auf, wobei die Temperatur bis 275° steigt.

b) Dasselbe Blei, mit 0,2 Proc. Kupfer legirt, zeigt mit Schwefelsäure erst bei 260° deutliche Gasentwicklung, die bis zum Siedepunkte (über 310°) etwas zunimmt; beim Siedepunkte löst sich das Blei nur ganz allmählig auf.

c) Dasselbe Blei wie zuerst, mit 1 Proc. Antimon legirt, zeigt mit Schwefelsäure die erste Gasentwicklung bei 175°, stärker von 225° ab, und bei 275 bis 280° tritt dieselbe stürmische, momentane Auflösung ein, wie bei reinem Weichblei.

(Aehnliches ist von Bauer, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1875, S. 210, beobachtet worden, nach dem 0,73 Proc. Wismuth die Temperatur der plötzlichen Auflösung des Bleies von 240° auf 160° herabdrückt.)

Witkin ist reines Blei bei einer Temperatur von 260° einer plötzlichen, vollständigen Auflösung durch Schwefelsäure ausgesetzt. Ein Zusatz von 1 Proc. Sb erhöht diese Temperatur nur um etwa 20°; 0,2 Proc. Kupfer dagegen benimmt dem Blei diese Tendenz fast vollständig (vermuthlich sind Hochstetter's Versuche hierdurch zu erklären).

8. Der Gehalt des Weichbleies an Sauerstoff (Oxyd) ist auch in extremen Fällen äußerst gering und scheint mit der Angreifbarkeit durch Schwefelsäure in keinem Zusammenhange zu stehen. Dagegen ist diese, wie leicht begreiflich, geringer bei mechanischer Verdichtung der Oberfläche.

9. Als Endschluß für die Auswahl einer Bleisorte für Construction der in der Schwefelsäure vorkommenden Apparate ist folgender hinzustellen:

Für Schwefelsäurekammern, Thürme, Reservoirs, Rohrleitungen und alle anderen Fälle, in denen die Temperatur nur bis zu mäßiger Höhe, jedenfalls nie auf  $200^{\circ}$  C. steigen kann, ist das reinste Weichblei allen übrigen Bleisorten unbedingt vorzuziehen; es wird von warmer, verdünnter oder concentrirter, reiner oder nitroser Säure am wenigsten angegriffen.

Ein irgend höherer Gehalt an Antimon schädigt in fast allen Fällen, Kupfer nützt wenigstens gar nichts; ausgenommen sind natürlich die Fälle, wo man dem Blei größere Härte geben will, und der in Nr. 5 erwähnte, von luftdicht zu verschließenden Transportgefäßen. Ein Zusatz von etwa 0,2 Proc. Antimon kann deshalb bei Apparaten, die nur mit kalter Säure in Berührung kommen, nützlich sein; bei warmer Säure ist selbst dieser Zusatz lieber zu vermeiden.

Für ganz hohe Temperaturen, also z. B. die heißesten Concentrationspfannen, die zwar nicht über  $200^{\circ}$  steigen sollten, aber doch einmal zufällig darüber kommen könnten, ist ein Zusatz von 0,1 bis 0,2 Proc. Kupfer vorthelhaft, während Antimon hier unbedingt vermieden werden sollte (vergl. Nr. 6. b). Zwar hilft das Kupfer bei  $200^{\circ}$  noch nichts; wohl aber von  $225^{\circ}$  ab, und bei etwaigem Wismuthgehalte schützt ein Kupfergehalt das Blei vor der hin und wieder beobachteten plötzlichen Zerstörung.

10. Technisches „Monohydrat“ greift das Blei bei  $50^{\circ}$  viel mal stärker als concentrirte Schwefelsäure an. [NB. Das benutzte „Monohydrat“ hatte schon etwas Wasser angezogen und enthielt nur 98,85 Proc.  $H_2SO_4$ ; es griff das Blei  $13\frac{1}{2}$  mal so stark, wie gewöhnliche concentrirte Säure von  $96\frac{1}{2}$  Proc.  $H_2SO_4$  an. Bei freiem Monohydrat von  $99\frac{1}{2}$  bis  $99\frac{3}{4}$  Proc. wäre der Unterschied sicher noch viel größer gewesen.]

11. Rauchende Schwefelsäure greift das Blei viel stärker als gewöhnliche concentrirte Säure an; Dleum von 20 Proc.  $SO_3$  32 mal so stark, stärkeres Dleum wieder etwas weniger als das 20 procentige, weil sich sofort eine compacte Schicht von Bleisulfat auf dem Blei bildet. Jedenfalls ist also Blei nicht mit rauchender Schwefelsäure zusammenzubringen.

12. Salpetersäure von dem specif. Gew. 1,37 bis 1,42 kann in der Kälte mit Blei in Berührung gebracht werden, schwächere Säure nicht; aber auch stärkere Säure greift das Blei wieder mehr an, doch nicht mehr als concentrirte Schwefelsäure. Gemenge von concentrirter Schwefelsäure und starker Salpetersäure greifen das Blei äußerst wenig, viel weniger als concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure für sich, an und können ohne jedes Bedenken in bleiernen Gefäßen behandelt werden.

13. Versuche mit Mischungen von Schwefelsäure und Nitrosylschwefelsäure, theils auch mit Salpetersäure, welche sämmtlich so gestellt waren, daß sie ursprünglich 0,1 Proc. N enthielten, aber durch längeres Stehenlassen und Erwärmen auf  $65^{\circ}$  absichtlich auf den Zustand gebracht worden waren, in dem sie in einer Bleikammer wirklich existiren können, zeigten folgende Erscheinungen (durchaus übereinstimmend mit meinen früheren Untersuchungen, S. 140 ff.). Wenn man einer verdünnten Schwefelsäure etwas Salpetersäure

zusetzt und dann erwärmt, so verflüchtigt sich ein wenig Salpetersäure, aber es bildet sich keine Nitrosylschwefelsäure, bis die Concentration über 1,5 specif. Gew. steigt. Von hier an entweicht Sauerstoff und bei 1,768 ist die Salpetersäure fast ganz verschwunden und durch  $\text{SO}_2\text{NH}$  ersetzt. Ebenso bildet sich umgekehrt aus Nitrose durch Verdünnen Salpetersäure, und zwar augenscheinlich bei längerem Erwärmen theilweise nicht durch Spaltung in  $\text{NO}_2\text{H}$  und  $\text{NO}$ , sondern durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft.

Gerade um den Punkt herum, wo die Nitrosylschwefelsäure eben noch existenzfähig ist, ist der Angriff der Säure auf Blei weitaus am schwächsten. Er steigt mit der Verdünnung, und zwar proportional derselben, augenscheinlich durch vermehrte Bildung von  $\text{NO}_2\text{H}$ ; ebenso mit größerer Concentration, späterhin sogar rapide, da nun die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure sich mit derjenigen der Nitrosylschwefelsäure und der Salpetersäure vereinigt. Das Minimum des Angriffes liegt zwischen 1,5 und 1,6 specif. Gew., also gerade bei der Stärke, welche die Säure in den Bleikammern weder unter- noch überschreiten sollte. Dies zeigt, daß es unrationell ist, die Säure in der ersten Kammer zu stark zu halten (vergl. S. 415 ff.).

Zu S. 189. Ein Schwefelbrenner ist von C. D. Fish patentirt worden (Deutsch. Pat. Nr. 62216). Die einzige wesentliche Abweichung von den längst bekannten Formen ist die, daß die Bodenplatte nach einem Ende zu etwas geneigt ist, so daß die brennende Masse zu einer Bewegung gegen dieses Ende zu veranlaßt wird, wobei eine Trennung des brennenden Schwefels von der Asche stattfindet. Der frisch beschickte Schwefel stößt die schon im Ofen befindliche vor sich her, so daß die Asche schließlich in eine am Ende angebrachte Vertiefung fällt, aus der sie sich leicht ausräumen läßt. Unter der Bodenplatte befindet sich eine Wasserpfanne, um den Boden durch aufgespritztes Wasser abfühlen zu können. [Dieser Schwefelofen steht den auf continuirlichen Betrieb eingerichteten mit Vorrichtung für nachträgliche Verbrennung des verdampften Schwefels jedenfalls nach.]

Zu S. 202. Koststäbe für Schwefelkiesöfen. Dr. Burmeister (briefl. Mittheil.) hat versuchsweise Koststäbe für Stückkiesöfen aus Kreuzeißen angebracht; beim Drehen derselben fallen die kleineren Stücke glatt durch, größere legen sich zwischen die Stäbe und fallen entweder beim Rückwärtsdrehen durch oder werden zerdrückt. Folgendes Schema zeigt die Stellung:

+ × × +

Zu S. 331. Kammer-system von Delplace. Nach dem 28. Jahresberichte der englischen Sodafabrikinspection für 1891, S. 55 scheint die wirkliche (in einer Fabrik in England) eingeführte Form dieses Apparates ziemlich verschieden von der im Patente beschriebenen zu sein und sich gewöhnlichen Kammern bedeutend mehr anzunähern. Die Kammern sind 10 m hoch und die erste derselben hat den Grundriß eines umgekehrten J, wobei die Gase aus dem Gloverthurme in den kurzen Schenkel eintreten und aus dem langen Schenkel in eine gewöhnliche viereckige Kammer austreten. Eine Reihe von Mischungsrohren führt

das Gas von der Mitte der Decke an den Boden der Seitenwände. Zur Zeit des Berichtes hatte der Apparat noch nicht lange genug im Betriebe gestanden, um über das Princip desselben ein endgültiges Urtheil gewinnen zu können.

Nach der Auskunft eines Fabrikanten wird in solchen Systemen nicht mehr als in gewöhnlichen Kammer-Systemen von gleichem Cubikinhalte producirt.

Zu S. 342. Verringerung des Kammer- Raumes. Dr. Burge-  
meister (briefl. Mitth.) glaubt, daß es zweckmäßig sein würde, eine größere Zahl von 40 oder 50 cm weiten Bleiröhren senkrecht in der ersten Kammer durch Boden und Decke zu führen, um erstens einen kühlenden Luftstrom zu erzeugen, zweitens Anprall- und Condensationsflächen für die Kammergase zu bieten. [Dieser (den von mir und Sorel aufgestellten Theorien entsprechende) Vorschlag ist bisher noch nicht praktisch durchgeführt worden. Bis dahin muß es zweifelhaft bleiben, ob die vielen Löthstellen, namentlich im Boden, auf die Dauer dicht bleiben würden, während ein „Plattenthurm“ aus unverwüßlichem Materiale besteht.]

Zu S. 347. Verringerung des Kammer- Raumes durch „Plattenthürme“. Nach den bis zum Abschlusse dieses Werkes in verschiedenen Ländern mit den Plattenthürmen gemachten Erfahrungen kann man es nunmehr als feststehend annehmen, daß man durch Einschaltung solcher Thürme zwischen den Bleikammern deren Production mindestens um 50 Proc. vergrößern kann. Als zweckmäßigste Lochweite hat sich 8 mm herausgestellt. Man muß dem Thurme, durch Aneinanderreihung von entsprechend vielen Platten in einer oder mehreren Reihen, einen für alle Zugverhältnisse genügend großen Querschnitt geben; als Grundlage dafür kann man annehmen, daß auf je 400 kg Schwefel, die in 24 Stunden verbrannt werden, je eine Platte von 60 × 60 cm Oberfläche, mit etwa 1000 Löchern von 8 mm Durchmesser, kommen muß; also z. B. bei einer Ladung von 8000 kg 50 proc. Pyrit = 4000 kg Schwefel soll der Thurm aus Schichten von je 10 Platten, etwa in dieser Form angelegt:

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10

bestehen. Man bringt dann 15 bis 20 solcher Schichten über einander an. Der Thurm wird da, wo er nach einer gewöhnlichen Kammer von 30 oder mehr Meter Länge eingeschaltet wird, am besten mit Säure von 40 bis 50° Baumé (38 bis 53° D.) beriefelt. Vermuthlich könnte man hinter der ersten Kammer sogar reines Wasser oder doch viel verdünntere Säure nehmen, wenn man das System von vornherein darauf einrichtete, nämlich mit ganz kurzen, etwa 10 bis 15 m langen Kammern, immer durch einen oder zwei Plattenthürme mit einander verbunden. Dann würde man jedenfalls fast allen Dampf für die Kammern sparen. Die richtige Art der Beriefelung wird man leicht in jeder Fabrik für deren specielle Verhältnisse durch einige Versuche herausfinden können. Jedenfalls hat der praktische Erfolg einer ganzen Anzahl von

Fabriken schon jetzt erwiesen, daß die von mir auf Grund meiner theoretischen Anschauungen über den Schwefelsäureproceß aufgestellten Vorschläge zur Verminderung des Kammerraumes volle Berechtigung haben. Zur völligen Abschaffung der Bleikammern glaube ich aber zur Zeit nicht rathen zu dürfen.

Zu S. 372. Einführung von Salpetersäure in die Kammern. Dr. Burgemeister (briefl. Mitth.) benutzt einen Zerstäuber aus Platin ohne Goldblöthung (die sich bald auflöst), mit einer darunter mündenden, 3 bis 4 mm weiten Dampfduße, deren innerer Theil aus Platin, der außerhalb der Kammern befindliche Theil aus Kupfer besteht. Beide Röhren gehen durch eine in der Kammerwand eingelöthete Bleihülse, in der sie mit Glycerinfitt eingekittet sind.

Zu S. 573. Schädlichkeit der Verunreinigungen der Schwefelsäure. Nach Deutecom (Chem. Ztg. 1892, S. 574) wird das Beizen von Messing durch einen minimalen Quecksilbergehalt der Schwefelsäure erschwert. Salpetersäuregehalt der Schwefelsäure bewirkt beim Carbonisiren der Wolle eine Gelbfärbung derselben. Ein geringer Plattingehalt der Schwefelsäure soll die damit gespeisten Accumulatoren verderben. Eisen bewirkt zuweilen eine rosenrothe Färbung, die man durch ein wenig Salpetersäure, selbst schon durch Einwirkung der atmosphärischen Luft, entfernen kann.

Zu S. 664. Zusammensetzung der Abjäte in Platinblasen, nach privaten Mittheilungen aus einer nordfranzösischen Fabrik.

1. Steinharter Abjaß, enthält 33,60 Proc.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 63,20 Proc.  $\text{SO}_3$  (dem vorhandenen Eisen würde bei der Formel  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  50,4 Proc.  $\text{SO}_3$  entsprechen); außerdem ein wenig  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$  und Se.

2. Weniger harter, mit Säure stark imprägnirter Abjaß, enthält 23,00  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 63,60  $\text{SO}_3$ , 0,20  $\text{SiO}_2$ , 1,10  $\text{CaO}$ , 0,85  $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{O}$ , wenig  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Pb}$ , Se.